

B1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258384

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl.

C08G 59/22
C08G 59/50
C08G 59/62
C08G 59/62
C08L 63/00
C09D163/00

(21)Application number : 06-055378

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 25.03.1994

(72)Inventor : NORO MASATO

MAZAKI SHIRO

SHIBATA HIROSHI

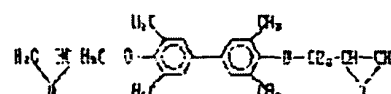
(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

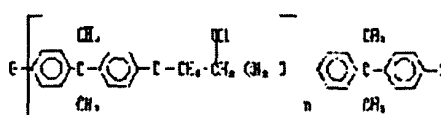
PURPOSE: To obtain an epoxy resin used for a powder coating material and excellent in thermoresistant adhesiveness, infiltrability, etc., by using two specified epoxy resins, a curing agent, a specified phenolic resin, a cure accelerator and a specified imidazole compound.

CONSTITUTION: This composition comprises a crystalline epoxy resin (A) of the formula I, a bisphenol epoxy resin (B) of the formula II (wherein G is the same as the O-containing group bonded to either benzene ring in the formula I; and n is 10-16), a novolac phenolic resin (C) of the formula III (wherein R1 to R3 are methyl or tert-C4H3), bisphenol A (D), and an imidazole compound (E) of the formula IV (wherein X is H or methyl; and R is methyl, ethyl, C7H15 or C11H23). Component A

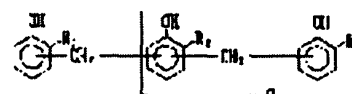
contributes to the heat resistance and infiltrability of the composition, and component B contributes to the thermal cycling resistance because of its flexibility. It is desirable that component B has an epoxy equivalent of 1500-2500 and a melting point of 120-150°C. The mixing ratio is such that 0.3-0.8 equivalent of the OH groups of components C and D are



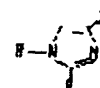
I



II



III



IV

present per equivalent of the epoxy groups of components A and B, and that component E is present in an amount of 0.2 to 5wt.% based on the resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258384

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int. Cl. ⁶	類別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/22	N H Q			
59/50	N J E			
59/62	N J F			
	N J S			
C 0 8 L 63/00	N J W			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-55378

(22) 出願日 平成6年(1994)3月25日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 野呂 真人

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 真崎 史朗

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 柴田 博

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

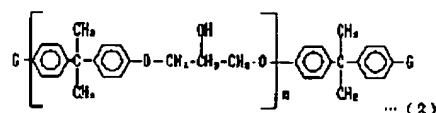
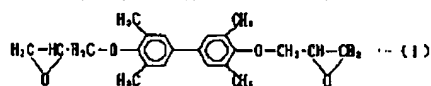
(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

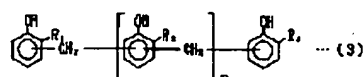
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】耐熱接着性、含浸性、保存性に優れ、しかも作業性にも優れたエポキシ樹脂組成物を提供する。

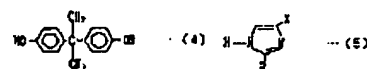
【構成】一般式(1)および(2)で表される2種類エポキシ樹脂、一般式(3)および(4)で表される2種類のフェノール樹脂、および一般式(5)で表されるイミダゾール化合物を含有するエポキシ樹脂組成物。



上記式(2)において、Gは-O-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-O、
n = 10 ~ 18 の実数である。



(上記式(3)において、R₁、R₂、R₃は-CH₃、または-tert-C₄H₉であって相互に同じであっても異なってもよい。)



(上記式(5)において、Xは水素または-CH₃でありRは-CH₃、-C₂H₅、-C₄H₉、または-C₆H₅である。)

(2)

特開平7-258384

1

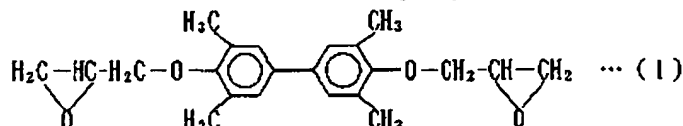
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(E)成分を含有するエポキシ樹脂組成物。

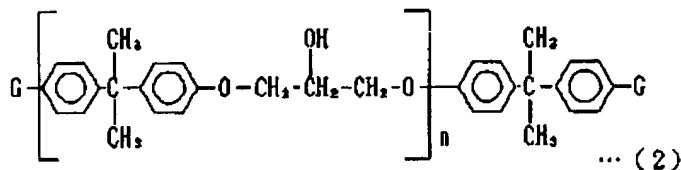
* (A) 下記の一般式(1)で表される結晶性エポキシ樹脂。

* 【化1】



(B) 下記の一般式(2)で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂。

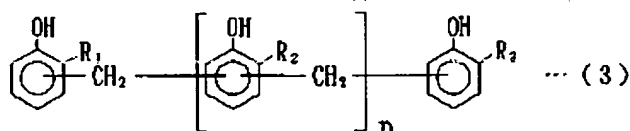
※



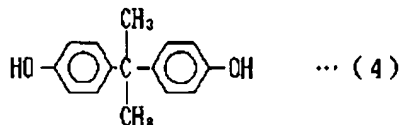
上記式(2)において、Gは $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、
 $n = 10 \sim 16$ の実数である。

(C) 下記の一般式(3)で表されるノボラック型フェノール樹脂。

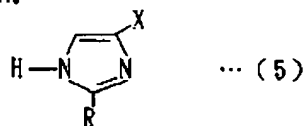
★



上記式(3)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 は $-\text{CH}_3$ 、または $-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、であって相互に同じであっても異なってもよい。

(D) 下記の一般式(4)で表されるビスフェノールA。
【化4】☆ (E) 下記の一般式(5)で表されるイミダゾール化合物。
【化5】

☆



上記式(5)において、Xは水素または $-\text{CH}_3$ 、であり、Rは $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{13}$ 、または $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、耐熱接着性、耐冷熱

サイクル性、含浸性、保存性に優れたエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

(3)

特開平7-258384

【従来の技術】近年、粉体組成物、例えば粉体塗料は無公害、省資源、省エネルギー型塗料として広い範囲にわたって従来から用いられている溶剤型塗料と置き換わりつつある。

【0003】しかし、一般的な粉体塗料は溶融時の粘度が高いことから、一回の塗装操作で厚膜仕上げが可能であるという長所を有する反面、被塗装物との濡れ性、細部への浸透性、すなわち間隙充填性、薄膜塗装性等に劣るという欠点を有している。また、近年、用途拡大に伴って、上記欠点の改善とともに耐熱性および接着性の向上も要望されるようになり、これら要望に対処するため新材料の開発が必要となっている。そして、上記粉体塗料に多用されるものとして、一般にエポキシ樹脂組成物が汎用されている。上記エポキシ樹脂組成物としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂を主成分とし、これに酸無水物、ポリアミン等の硬化剤、三級アミン、イミダゾール等の硬化促進剤、充填剤、その他の添加剤を配合したものが知られている。

*【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、一般的なビスフェノールA型エポキシ樹脂等を使用する場合、耐熱性を重視して低分子のものを用いると保存性が低下し、逆に高分子のものを用いると耐熱性、含浸性が低下する傾向にあり、より高い耐熱性が要求される分野においてはこれに対応することが困難となる。

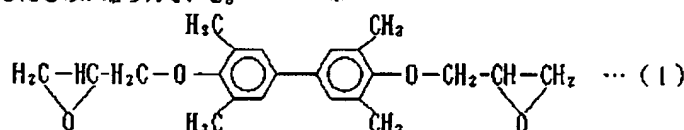
【0005】この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐熱接着性、含浸性、保存性に優れ、しかも作業性にも優れたエポキシ樹脂組成物の提供をその目的とする。

【0006】

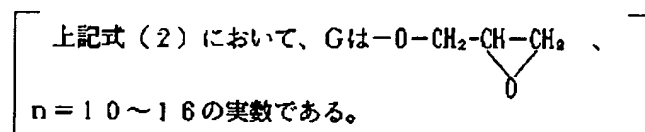
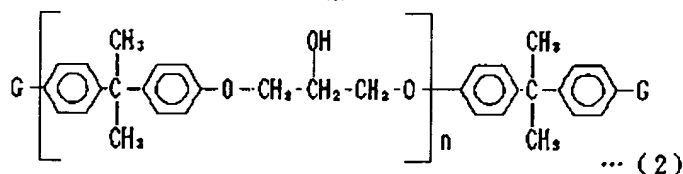
【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明のエポキシ樹脂組成物は、下記の(A)～(E)成分を含有するという構成をとる。

(A) 下記的一般式(1)で表される結晶性エポキシ樹脂。

【化6】

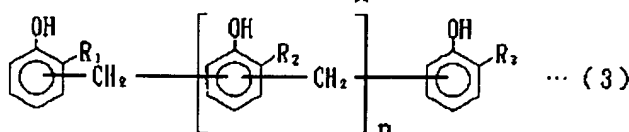


(B) 下記的一般式(2)で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂。



$n = 10 \sim 16$ の実数である。

(C) 下記的一般式(3)で表されるノボラック型フェノール樹脂。



上記式(3)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 は $-\text{CH}_3$ 、または $-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、であって相互に同じであっても異なってもよい。

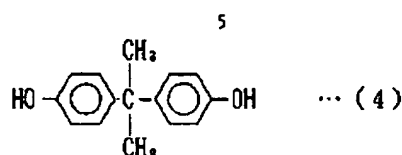
(D) 下記的一般式(4)で表されるビスフェノールA。

【化9】

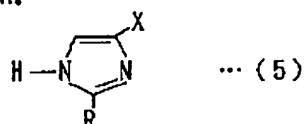
50

(4)

特開平7-258384



*



上記式(5)において、Xは水素または $-\text{CH}_3$ であり、Rは $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ または $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ である。

【0007】

【作用】すなわち、本発明者らは、耐熱接着性、含浸性、保存性および作業性に優れたエポキシ樹脂組成物を得るために一連の研究を重ねた。その結果、主成分として前記一般式(1)および式(2)で表される各エポキシ樹脂、硬化剤として前記一般式(3)および式(4)で表される各フェノール樹脂、硬化促進剤として前記一般式(5)で表されるイミダゾール化合物を用いると、
 ①高温雰囲気下での連続使用等による接着性の低下を抑制することができる、
 ②細部にも浸透可能な優れた含浸性が得られる、
 ③高温多湿条件下での長時間保管後においても特性の著しい低下が少ない等の特性が得られるようになることを見出しこの発明に到達した。

【0008】つぎに、この発明について詳しく説明する。

(6)

* (E) 下記的一般式(5)で表されるイミダゾール化合物。

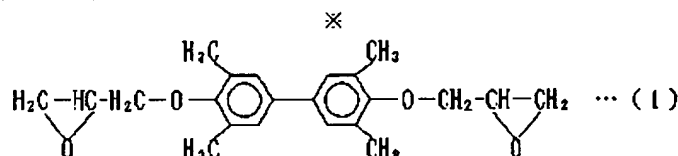
【化10】

※【0009】この発明のエポキシ樹脂組成物は、2種類の特定のエポキシ樹脂(A成分およびB成分)と、2種類の特定のフェノール樹脂(C成分およびD成分)と、特定のイミダゾール化合物(E成分)とを用いて得られ、粉末状物である。

【0010】上記2種類の特定のエポキシ樹脂のうちの一方のエポキシ樹脂(A成分)は、下記的一般式(1)で表される結晶性エポキシ樹脂であり、低分子構造のため架橋が密になることにより耐熱性に優れ、しかも結晶性であることから常温で固形であり、融点以上の温度下では急激に粘度が低下し含浸性に優れる特徴を有している。

【0011】

【化11】



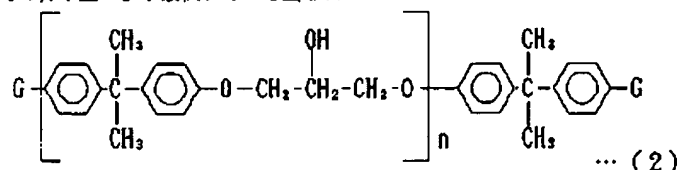
【0012】そして、上記結晶性エポキシ樹脂のなかでも、エポキシ当量170~210で、融点90~120℃のものを用いることが好ましい。

【0013】上記2種類の特定のエポキシ樹脂のうちの残りのエポキシ樹脂(B成分)は、下記的一般式(2)で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、このエポキシ樹脂にはその分子量により液状タイプと固形★

★タイプがある。この発明に用いられるビスフェノールA型エポキシ樹脂には高分子量の固形タイプが用いられる。したがって、直鎖構造上可撓性があり、耐冷熱サイクル性に優れる特徴を有している。

【0014】

【化12】



上記式(2)において、Gは $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ 、

$n = 10 \sim 16$ の実数である。

【0015】そして、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂のなかでも、エポキシ当量1500~2500で、

(5)

特開平7-258384

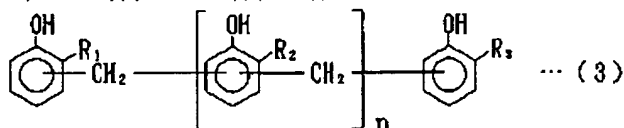
7

8

融点120～150℃のものを用いることが好ましい。

【0016】上記2種類の特定のエポキシ樹脂（A成分およびB成分）を用いるのは、つぎのような理由による。すなわち、上記A成分である結晶性エポキシ樹脂は、前述のように融点以上の温度下では急激な粘度の低下により優れた含浸性を有する反面、その硬化物は剛直性が大きい。脆くなり易く機械的強度に劣るという欠点を有している。一方、上記B成分であるビスフェノールA型エポキシ樹脂は可撓性があり耐冷熱サイクル性に優れている反面、分子量が大きいため溶融粘度が比較的高く含浸性に劣るという欠点を有している。したがって、上記A成分およびB成分の双方を用いることにより、両者の優れた特性を活かしながら互いの欠点が補われ、優れた特性を有するものが得られる。

【0017】そして、上記A成分およびB成分の両者の*



上記式(3)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 は $-\text{CH}_3$ または $-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ であって相互に同じであっても異なってもよい。

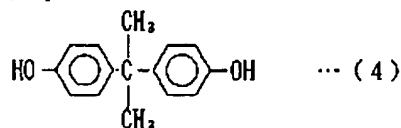
【0020】上記式(3)中の R_1 、 R_2 、 R_3 における $-\text{C}_4\text{H}_9$ と $-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ の比率は1:2が好ましい。

【0021】さらに、上記ノボラック型フェノール樹脂（C成分）として、水酸基当量130～160で、軟化点90～130℃のものを用いることが好ましい。

【0022】上記2種類の特定のフェノール樹脂のうち特定のビスフェノールA（D成分）は、下記的一般式(4)で表されるものであり、融点以上の温度下では溶融粘度が急激に低くなり優れた含浸性を有する特徴を備えている。

【0023】

【化14】



【0024】さらに、上記ビスフェノールA（D成分）としては、水酸基当量110～120で、融点140～160℃のものを用いることが好ましい。

【0025】そして、上記C成分およびD成分の両者の配合割合は、重量比で、 $C/D = 30/70 \sim 70/30$ の割合に設定することが好ましい。すなわち、C成分が30未満（D成分が70を超える）では耐熱性が著しく低下し、C成分が70を超える（D成分が30未満）

*配合割合は、重量比で、 $A/B = 60/40 \sim 90/10$ の割合に設定することが好ましい。すなわち、A成分が60未満（B成分が40を超える）では含浸性が低下し、A成分が90を超える（B成分が10未満）と硬化物が剛直になるため耐冷熱サイクル性が低下する傾向がみられるからである。

【0018】上記2種類の特定のエポキシ樹脂に対する硬化作用を有する2種類の特定のフェノール樹脂のうち特定のノボラック型フェノール樹脂（C成分）は、下記的一般式(3)で表されるものであり、構造上高架網密度化された耐熱性の高い硬化物を得ることが可能となる。その反面、その硬化物は非常に脆くなり易いという欠点を有している。

【0019】

【化13】

と含浸性および耐冷熱サイクル性が低下する傾向がみられるからである。

【0026】さらに、上記2種類の特定のエポキシ樹脂（A成分およびB成分）と2種類の特定のフェノール樹脂（C成分およびD成分）の配合割合は、上記2種類の特定のエポキシ樹脂（A成分およびB成分）中のエポキシ基1当量に対して、2種類の特定のフェノール樹脂（C成分およびD成分）中の水酸基当量が0.3～0.8当量の範囲に設定することが好ましい。すなわち、2種類の特定のフェノール樹脂（C成分およびD成分）中の水酸基当量が0.3当量未満では耐熱性および耐冷熱サイクル性が低下し、0.8当量を超えると吸湿等による保存性の低下および得られるエポキシ樹脂組成物の接着力の低下が生ずる傾向がみられるからである。

【0027】しかも、上記ノボラック型フェノール樹脂（C成分）の配合割合は、2種類の特定のエポキシ樹脂（A成分およびB成分）中のエポキシ基1当量に対してC成分中の水酸基当量が0.2～0.7当量の範囲に設定することが好ましい。すなわち、C成分中の水酸基当量が0.2当量未満では耐熱性が低下し、0.7当量を超えると流動性の低下が生ずる傾向がみられるからである。

【0028】また、上記ビスフェノールA（D成分）の配合割合は、2種類の特定のエポキシ樹脂（A成分およびB成分）中のエポキシ基1当量に対してD成分中の水

(6)

特開平7-258384

9

酸基当量が0.2～0.8当量の範囲に設定することが好ましい。すなわち、D成分中の水酸基当量が0.2当量未満では流動性が低下し、0.8当量を超えると耐熱性の低下が生ずる傾向がみられるからである。

【0029】さらに、上記2種類の特定のエポキシ樹脂（A成分およびB成分）と2種類の特定のフェノール樹脂（C成分およびD成分）とともに用いられるイミダゾ*



上記式（5）において、Xは水素または $-\text{CH}_2$ であり、Rは $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ または $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ である。

【0031】そして、上記イミダゾール化合物（E成分）の配合量は、エポキシ樹脂組成物中0.2～5.0重量%（以下「%」と略す）となるよう設定することが好ましい。すなわち、イミダゾール化合物（E成分）の配合量が0.2%未満では硬化時間が長くなり作業性の低下を招くことがあり、逆に5.0%を超えると溶融時間が短くなり含浸性が低下する傾向がみられるからである。

【0032】この発明のエポキシ樹脂組成物には、上記A～E成分以外に、必要に応じて従来から用いられている各種の添加剤を必要に応じて適宜に配合することができる。

【0033】上記各種の添加剤としては、タルク、ケイ砂、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の充填剤、カーボンブラック、ベンガラ、酸化チタン、酸化クロム、シアニンプルー、シアニングリーン等の顔料、その他流れ調整剤等があげられる。

【0034】このような各種添加剤の配合量は、通常、エポキシ樹脂組成物全体の0.5～200%の割合に設定することが好ましく、特に好ましくは0.5～50%である。

【0035】この発明のエポキシ樹脂組成物は、前記A～E成分および各種の添加剤を用い、例えば、溶融混合法等従来公知の手段により、各成分を混合し、粉砕および分級を行うことにより製造することができる。

【0036】上記分級における粒度としては、30メッシュを通過する程度に設定することが好ましい。上記粒度に設定することにより、粉塵の飛散、ブロッキングの防止、溶融時の流動性の向上という効果が得られる。

【0037】このようにして得られるエポキシ樹脂組成*

10

*ール化合物（E成分）は硬化促進剤として作用するものであり、下記の一般式（5）で表されるものである。そして、上記一般式（5）で表されるイミダゾール化合物のなかでも、2-メチルイミダゾールを用いることが、速硬化性、耐熱性に優れるという点から特に好ましい。

【0030】

【化15】

※物は、前記2種類の特定のエポキシ樹脂（A成分およびB成分）、2種類の特定のフェノール樹脂（C成分およびD成分）、および特定のイミダゾール化合物（E成分）の作用により、粉体として、溶融時の粘度が低く間隙充填性に優れ、しかも被塗工物に対する濡れ性や塗膜塗着性が良好となる。また、高温多湿条件下での長時間の保管にも耐えうる優れた保存性を有している。また、その硬化物としては、優れた耐熱性、耐冷熱サイクル性を有している。このような特徴を備えた組成物である。したがって、このエポキシ樹脂組成物は、粉体接着剤、粉体塗料、コイル含浸用塗料、鋼板等に吹き付けて錆の発生を防止する防錆用材料として好適に用いられる。

【0038】

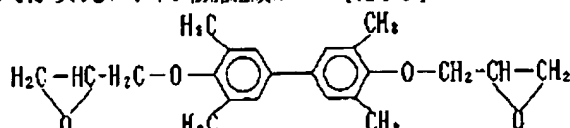
【発明の効果】以上のように、この発明のエポキシ樹脂組成物は、前記一般式（1）および（2）で表される特定のエポキシ樹脂と、一般式（3）および（4）で表されるフェノール樹脂と、一般式（5）で表されるイミダゾール化合物を含有する粉末状の樹脂組成物である。このため、高温雰囲気下での接着力、冷熱サイクル後の剪断接着力、保存性、含浸性に優れている。したがって、この発明のエポキシ樹脂組成物は、粉体接着剤、粉体塗料、コイル含浸用塗料、鋼板等に対する防錆用材料として最適である。

【0039】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0040】まず、実施例に先立って下記に示すエポキシ樹脂a～f、フェノール樹脂g、h、2-メチルイミダゾールを準備した。

【0041】〔エポキシ樹脂a〕

【化16】



エポキシ当量170～210、融点90～120℃

50

【0042】〔エポキシ樹脂b〕

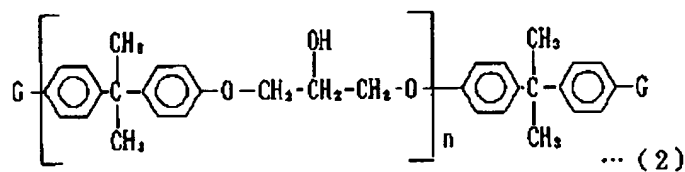
(7)

特開平7-258384

11

12

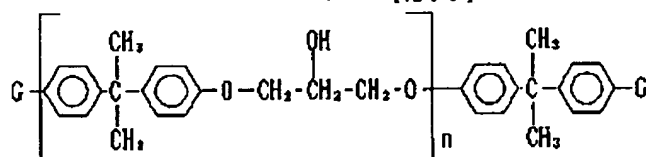
【化17】



上記式(2)において、Gは $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ 、
 $n = 10 \sim 16$ の実数である。

エポキシ当量 1500~2500、融点 120~150℃ * 【0043】 【エポキシ樹脂c】

* 【化18】

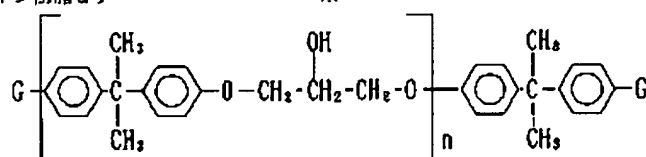


上記式において、Gは $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ 、
 $n = 0 \sim 1$ の実数である。

エポキシ当量 170~330、液状
 【0044】 【エポキシ樹脂d】

* 【化19】

※

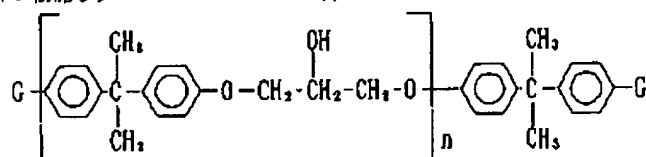


上記式において、Gは $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ 、
 $n = 2 \sim 5$ の実数である。

エポキシ当量 450~900、融点 50~70℃
 【0045】 【エポキシ樹脂e】

★ 【化20】

★



上記式において、Gは $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ 、
 $n = 18 \sim 23$ の実数である。

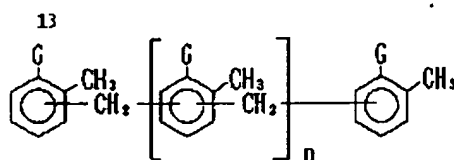
エポキシ当量 2400~3500、融点 140~160℃ 【0046】 【エポキシ樹脂f】

50 【化21】

(8)

特開平 7-258384

14



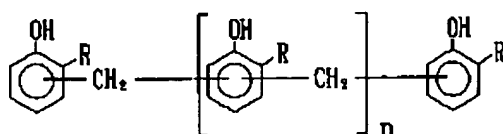
上記式において、Gは $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、

n = 3 ~ 7 の実数である。

エポキシ当量 190 ~ 240、融点 75 ~ 100 °C

【0047】〔フェノール樹脂 g〕

※ ※ 【化22】



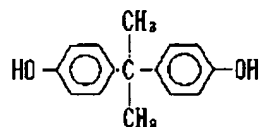
上記式において、Rは $-\text{CH}_3$ 、または $-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ である。

ただし、 $-\text{CH}_3$ と $-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ の比率は 1 : 2 である。

水酸基当量 130 ~ 160、軟化点 110 °C

【0048】〔フェノール樹脂 h〕

【化23】



水酸基当量 110 ~ 120、融点 140 ~ 160 °C

※ 【0049】〔2-メチルイミダゾール〕

【0050】

【実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 4】下記の表 1 ~ 表 4 に示す各成分を、同表に示す割合で配合し溶融混練して粉碎し、分級（30メッシュパス）することにより目的とする粉末状のエポキシ樹脂組成物を得た。

【0051】

※ 【表 1】

(重量部)

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
エポキシ樹脂 a	60.0	90.0	60.0	90.0	70.0
エポキシ樹脂 b	40.0	10.0	40.0	10.0	30.0
フェノール樹脂 g	10.5	14.5	36.0	15.0	18.0
フェノール樹脂 h	8.2	11.8	8.3	46.8	14.0
2-メチルイミダゾール	1.40	1.40	1.40	1.40	0.27
エポキシ樹脂 a / b 比 (重量比)	60/40	90/10	60/40	90/10	70/30
フェノール樹脂 g の全 エポキシ樹脂 1 当量に 対する当量	0.20	0.20	0.70	0.20	0.30
フェノール樹脂 h の全 エポキシ樹脂 1 当量に 対する当量	0.20	0.20	0.20	0.80	0.30
フェノール樹脂 g およ び h の全エポキシ樹脂 1 当量に対する当量	0.40	0.40	0.90	1.00	0.60
2-メチルイミダゾールの 配合量 (%)	1.17	1.10	0.96	0.86	0.20

【0052】

50 【表 2】

(9)

特開平7-258384

15

16

(重量部)

	実 施 例				
	8	7	8	9	10
エポキシ樹脂 a	70.0	90.0	60.0	60.0	90.0
エポキシ樹脂 b	30.0	10.0	40.0	40.0	10.0
フェノール樹脂 g	19.0	16.0	10.5	10.5	14.5
フェノール樹脂 h	14.0	18.0	8.2	8.2	11.8
2-メチルイミダゾール	6.95	1.40	0.24	8.25	0.25
エポキシ樹脂 a/b 比 (重量比)	70/30	90/10	60/40	60/40	90/10
フェノール樹脂 g の全 エポキシ樹脂 1 当量に 対する当量	0.30	0.22	0.20	0.20	0.20
フェノール樹脂 h の全 エポキシ樹脂 1 当量に 対する当量	0.30	0.32	0.20	0.20	0.20
フェノール樹脂 g およ び h の全エポキシ樹脂 1 当量に対する当量	0.60	0.54	0.40	0.40	0.40
2-メチルイミダゾールの 配合量 (%)	5.00	1.03	0.20	5.00	0.20

【0053】

* * 【表3】

(重量部)

	実 施 例				
	11	12	13	14	15
エポキシ樹脂 a	90.0	60.0	60.0	90.0	90.0
エポキシ樹脂 b	10.0	40.0	40.0	10.0	10.0
フェノール樹脂 g	14.5	36.0	36.0	36.0	36.0
フェノール樹脂 h	11.8	33.0	33.0	33.0	33.0
2-メチルイミダゾール	6.95	3.45	8.99	3.45	8.89
エポキシ樹脂 a/b 比 (重量比)	90/10	60/40	60/40	90/10	90/10
フェノール樹脂 g の全 エポキシ樹脂 1 当量に 対する当量	0.20	0.70	0.70	0.70	0.70
フェノール樹脂 h の全 エポキシ樹脂 1 当量に 対する当量	0.20	0.80	0.80	0.80	0.80
フェノール樹脂 g およ び h の全エポキシ樹脂 1 当量に対する当量	0.40	1.50	1.50	1.50	1.50
2-メチルイミダゾールの 配合量 (%)	5.00	0.20	5.00	0.20	5.00

【0054】

【表4】

(10)

特開平7-258384

17

18

(重量部)

	比 較 例			
	1	2	3	4
エポキシ樹脂 a	90.0	90.0	90.0	90.0
エポキシ樹脂 b	—	—	—	—
エポキシ樹脂 c	10.0	—	—	—
エポキシ樹脂 d	—	10.0	—	—
エポキシ樹脂 e	—	—	10.0	—
エポキシ樹脂 f	—	—	—	10.0
フェノール樹脂 g	17.5	18.5	18.0	18.0
フェノール樹脂 h	20.0	19.0	18.5	20.5
2-メチルイミダゾール	1.40	1.40	1.40	1.40
エポキシ樹脂 a/b 比 (重量比)	—	—	—	—
フェノール樹脂 g の全 エポキシ樹脂 1 当量に 対する当量	0.22	0.22	0.22	0.22
フェノール樹脂 h の全 エポキシ樹脂 1 当量に 対する当量	0.32	0.32	0.32	0.32
フェノール樹脂 g およ び h の全エポキシ樹脂 1 当量に対する当量	0.54	0.54	0.54	0.54
2-メチルイミダゾールの 配合量 (%)	1.01	1.02	1.03	1.00

【0055】このようにして得られた実施例および比較例のエポキシ樹脂組成物について、250℃条件下の剪断接着力、冷熱サイクル性、流動性、保存性を下記の方法に従って測定し評価した。その結果を後記の表5～表8に示す。

【0056】(イ) 250℃剪断接着力
幅10mm×長さ150mm×厚み1.0mmの2枚の銅板を250℃で予熱した後、5mmラップさせエポキシ樹脂組成物を用いて接着した。つぎに、これを250℃×20分間保持して硬化させ、剪断接着力試験片を作製し、この試験片の剪断接着力を引っ張り試験機を用いて測定した(初期の剪断接着力)。そして、この試験片の250℃雰囲気下での剪断接着力を測定し、初期の剪断接着力に対する比率(%)で示した。

【0057】(ロ) 冷熱サイクル性
上記剪断接着力で作製した試験片を250℃×60minと、20℃水×30minに交互に保管し、10サイ

クル後に剪断接着力を測定して、初期の剪断接着力に対する比率(%)で示した。

【0058】(ハ) 流動性

エポキシ樹脂組成物300mgを直径10mmのタブレットに圧縮成形し、180℃の硬化炉において傾斜板上にタブレットを載置して流れた長さを測定した。なお、傾斜角度は30°に設定した。

【0059】(ニ) 保存性

エポキシ樹脂組成物を50℃×90%中に72時間保管し、保管後の流動性を上記(ハ)の流動性と同様の方法により測定し、上記(ハ)で得られた値に対する比率(%)で示した。また、初期状態の性状(粉末状態)を維持しているかどうかブロッキングの有無についても評価した。そして、その結果、ブロッキング無しを○、ブロッキング有りを×で示した。

【0060】

【表5】

(11)

特開平7-258384

19

20

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
250℃剪断接着力 (%)	25	28	24	27	26
冷熱サイクル性 (%)	83	72	86	87	80
流動性 (mm)	159	192	133	218	168
保存性 (%)	85	85	79	81	82
ブロッキング性	○	○	○	○	○

【0061】

10【表6】

	実 施 例				
	6	7	8	9	10
250℃剪断接着力 (%)	25	29	24	25	29
冷熱サイクル性 (%)	75	82	88	87	81
流動性 (mm)	142	208	138	138	201
保存性 (%)	78	87	88	79	89
ブロッキング性	○	○	○	○	○

【0062】

※20※【表7】

	実 施 例				
	11	12	13	14	15
250℃剪断接着力 (%)	28	27	27	29	28
冷熱サイクル性 (%)	75	88	89	77	78
流動性 (mm)	212	139	142	210	209
保存性 (%)	78	86	79	88	78
ブロッキング性	○	○	○	○	○

【0063】

★30★【表8】

	比 較 例			
	1	2	3	4
250℃剪断接着力 (%)	28	28	29	21
冷熱サイクル性 (%)	76	79	83	50
流動性 (mm)	211	186	105	111
保存性 (%)	0	11	86	0
ブロッキング性	×	×	○	×

【0064】上記の表5～8から、比較例品は250℃ 40☆とから、実施例品は耐熱性および含浸性の双方に優れていることがわかる。以上のことから、実施例品は例えばコイル含浸用材料の用途に最適である。

のいずれの測定値も低い、これに対して実施例品は、全ての試験結果に対して良好な値が得られた。これらのこと☆

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C 09 D 163/00

識別記号 庁内整理番号
P J B

F I

技術表示箇所